PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 10045862 A

(43) Date of publication of application: 17.02.98

(51) Int. CI

C08G 18/48 C08G 18/00 C08J 9/02 C08L 75/04

//(C08G 18/48

, C08G101:00)

(21) Application number: 08205026

(71) Applicant:

TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

(22) Date of filing: 02.08.96

(72) Inventor:

HAGI YUZURU NANBU JUNICHIRO ANRAKU KATSUZO

(54) PRODUCTION OF RIGID POLYURETHANE FOAM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rigid polyurethane foam good in adhesivity to facing materials, sufficiently exhibiting its water absorption resistance and storage stability, by reaction between a specific polyol component and an isocyanate component in the presence of water, a tertiary amine catalyst and a specific silicone-based foam stabilizer.

SOLUTION: This rigid polyurethane foam is obtained by reaction between (A) a polyol component and (B) an isocyanate component in the presence of (C) water, (D) a

tertiary amine catalyst and (E) a silicone-based foam stabilizer. The component A is a mixture composed of 10-40wt.% of a polyether polyol with tolylenediamine as initiator (hydroxyl number being 460±20), 20-50wt.% of a polyether polyol with ethylenediamine as initiator (hydroxyl number being 500±20), 15-25wt.% of a polyether polyol with glycerol as initiator (hydroxyl number being 34±5) and 10-25wt.% of dipropylene glycol (hydroxyl number being 840). The component E to be used is a polyoxyalkylene glycol- dimethylpolysiloxane block copolymer.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-45862

(43)公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
C 0 8 G 18/48			C08G 1	8/48	F	
18/00			- 18	8/00	G	
C 0 8 J 9/02	CFF		C081	9/02	CFF	
C08L 75/04		•	C08L 7	75/04		
// (C08G 18/48						
		審査請求	未請求 請求項	質の数3 OL	(全 5 頁)	最終頁に続く
(21)出顧番号	特願平8-205026		(71)出願人	000003148		
				東洋ゴム工業	株式会社	
(22)出顧日	平成8年(1996)8月	2日	-	大阪府大阪市	西区江戸堀1	丁目17番18号
			(72)発明者	萩 譲		
				大阪市西区江	戸堀1丁目17	番18号 東洋ゴ
				ム工業株式会	社内	
			(72)発明者	南部 純一郎		
				大阪市西区江	戸堀1丁目17	番18号 東洋ゴ
				ム工業株式会	社内	
			(72)発明者	安楽 勝三		
				大阪市西区江	戸堀1丁目17	番18号 東洋ゴ
				ム工業株式会	社内	
		-	(74)代理人	弁理士 大島	泰甫(外	2名)
•						

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【課題】 発泡剤として水を使用した場合にも寸法安定性、面材との接着性が良好で、耐吸水性、貯蔵安定性にすぐれた低密度硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【解決手段】 水を発泡剤とする硬質ポレウレタンフォームの製造方法においてポリオール成分として、トリレンジアミン系短鎖ポリエーテルポリオール、グリセリン系長鎖ポリエーテルポリオール及びジプロピレングリコールとを特定の割合で含有するポリオール混合物を用いると共に、整泡剤として平均分子量と分子中のシリコーン濃度及びEO/PO比により特定される特殊シリコーン系整泡剤を使用する。また、この場合上記シリコーン整泡剤分子中の活性水素末端基をイソシアネートに対し不活性な置換基で置換しておくことが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール成分とイソシアネート成分と を水、第3級アミン触媒、シリコーン整泡剤の存在下で 反応させる硬質ポリウレタンフォームの製造方法におい て、前記ポリオール成分として、(a)トリレンジアミ ンを開始剤とするポリエーテルポリオール (〇 H価 4 6 0±20) 10~40重量%と、(b) エチレンジアミ ンを開始剤とするポリエーテルポリオール(OH価50 0±20) 20~50重量%と、(c) グリセリンを開 始剤とするポリエーテルポリオール(〇H価34±5) 15~25重量%と、(d) ジプロピレングリコール (OH価840) 10~25重量%との混合物を用いる と共に、前記シリコーン整泡剤として、平均分子量が5 000~1000であり、分子中のシリコーン濃度が 40~50重量%、EO/PO比が70/30~80/ 20の範囲にあるポリオキシアルキレングリコール・ジ メチルポリシロキサン・ブロック共重合体を使用するこ とを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。 【請求項2】 前記ポリオール混合物の平均〇H価が4 00~500の範囲にある請求項1記載の硬質ポリウレ 20

【請求項3】 前記シリコーン整泡剤が、その分子中の活性水素末端基をイソシアネート成分に対し不活性な置換基で置換し不活性化してなるポリオキシアルキレングリコール・ジメチルポリシロキサン・ブロック共重合体である請求項1または2記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

タンフォームの製造方法。

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関し、更に詳しくは水を発泡剤に使用した場合にも、寸法安定性及び面材との接着性にすぐれると共に、良好な耐吸水性、貯蔵安定性を備えた低密度硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】オゾン層の破壊を伴うフロンの撤廃に関連して、硬質ポリウレタンフォームの製造分野においても水を発泡剤として単独に使用する方法が注目されている。言うまでもなく、この方法は水とイソシアネート成分の化学反応によって発生する炭酸ガスを応用し発泡させるものであるが、炭酸ガスは硬質ポリウレタンフォームの独立気泡セル膜を通して外部へ拡散する速度が非常に早く、逆に同セル膜を通して拡散し内部に侵入する外部ガス(窒素、酸素)の速度が遅いため、独立気泡内の内部圧力は経時的に減圧状態となって収縮する傾向を示すものである。

【0003】したがって、上記セル膜を構成する樹脂強度が弱いと、大気圧によりフォームは異常に収縮し、寸法精度に欠けるだけでなく構造体としての機能を失うこ

とになる。そこで、従来は樹脂の強度を上げるため、シュークローズやトリレンジアミン、エチレンジアミンなどを開始剤とした高官能、高〇H価ポリエーテルポリオールが主に利用され、しかも自由発泡密度30kg/m³以上で製造されていた。

2

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかるに、上記のごとく水発泡硬質ポリウレタンフォームの常温収縮を防止するために高官能、高〇H価ポリエーテルポリオールを多用すると、ポリウレタンフォームの特徴の一つである面材との自己接着性能が低下するという難点があった。また、独立気泡体から一部連続気泡体へと骨格構造を変化させてガスの通過を容易ならしめる手法を試みても、密度が下がらない(軽量化できない)、気泡が粗くなる(断熱性が低下する)、耐吸水性が悪化する(鋼板面材との複合体では錆びが生ずる)、プレミックスされた配合液(R液)が分離しやすく貯蔵安定性に欠ける等々の問題があった。

【0005】この発明の目的は、発泡剤として水を単独で使用した場合にも常温収縮性が小さくて寸法安定性にすぐれ、面材との接着性が良好で、その上十分な耐吸水性、貯蔵安定性を有する低密度硬質ポリウレタンフォームの製造方法を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するた めに、この発明は、ポリオール成分とイソシアネート成 分とを水、第3級アミン触媒、シリコーン整泡剤の存在 下で反応させる硬質ポリウレタンフォームの製造方法に おいて、前記ポリオール成分として、(a)トリレンジ アミンを開始剤とするポリエーテルポリオール(OH価 460±20) 10~40重量%と、(b) エチレンジ アミンを開始剤とするポリエーテルポリオール(OH価 500±20) 20~50重量%と、(c) グリセリン を開始剤とするポリエーテルポリオール (〇 H 価 3 4 ± 5) 15~25重量%と、(d) ジプロピレングリコー ル(OH価840)10~25重量%との混合物を用い ると共に、前記シリコーン整泡剤として、平均分子量が 5000~1000であり、分子中のシリコーン濃度 が40~50重量%、EO/PO比(分子中に含有され るエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの重量 比) が70/30~80/20の範囲にあるポリオキシ アルキレングリコール・ジメチルポリシロキサン・ブロ ック共重合体を使用することを要旨とするものである。 【0007】また、請求項2記載の発明は、請求項1記 載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法を実施するに 当り、前記ポリオール混合物の平均〇H価を400~5 00の範囲に調節することを特徴とする。

【0008】さらに、この発明の請求項3記載の発明 は、前記シリコーン整泡剤が、その分子中の活性水素末 端基をイソシアネート成分に対し不活性な置換基で置換

し不活性化してなるポリオキシアルキレングリコール・ジメチルポリシロキサン・ブロック共重合体である請求項1または2記載のポリウレタンフォームの製造方法であって、上記のシリコーン整泡剤中のケイ素原子に直接結合しているポリオキシアルキレングリコール鎖の活性水素末端基を例えばメトキシ基やアシル基などのようなイソシアネート基と反応しない基に置換し不活性化して使用することを特徴とするものである。

【0009】すなわち、この発明は、水を発泡剤とする 硬質ポリウレタンフォームの製造方法において、従来型 10 の高官能、高〇日価ポリエーテルポリオールを主成分と して含有する混合ポリオール成分中に低〇日価グリセリン系ポリエーテルポリオールを特定量添加し、かつ、整 泡剤として特定なシリコーン系整泡剤を組み合わせ使用 することを特徴としている。

【0010】この発明を実施するに際し好ましく使用されるグリセリン系ポリエーテルポリオールは、〇H価=34±5の範囲にある3官能長鎖ポリオールであり、該ポリオールをポリオール成分中に15~25重量%の範囲で添加すると硬質ポリウレタンフォームの独立気泡率20を70~80%の範囲に調整することが可能となる。これによりガスの透過性に基因する寸法安定性の低下が効果的に防止される。

【0011】グリセリン系ポリエーテルポリオールの添加量が15%より少ないと連続気泡化が十分でなく、逆に25%を越えて多量に添加するとRプレミックス液の分離が生じて組成物の貯蔵安定性が低下する上に、連続気泡化が進み過ぎて吸水率の増大やフォーム強度の低下を招くので好ましくない。

【0012】この発明ににおいて使用されるその他のポ 30 リオール成分の種類とその配合量は硬質ポリウレタンフォームとしての発泡密度や強度、断熱性を従来フォーム並の水準に維持するために必要な要件である。すなわち、本発明において使用する混合ポリオールは、前記の通り、つぎの成分からなる。

(a) トリレンジアミンを開始剤とするポリエーテルポリオール(OH価460±20)10~40重量%と、

(b) エチレンジアミンを開始剤とするポリエーテルポリオール (OH価500±20) 20~50重量%と、(c) グリセリンを開始剤とするポリエーテルポリオール (OH価34±5) 15~25重量%と、(d) ジプロピレングリコール (OH価840) 10~25重量%。

【0013】また、該混合ポリオールの平均OH価は、400~500の範囲に調整されていることが望ましい。これら混合ポオールのOH価が400未満では耐吸水性と貯蔵安定性が低下し、500以上では粘度が大きくなって成型し難く、そのうえ面材との接着性が悪化するので好ましくない。

【0014】この発明において使用されるシリコーン整泡剤は、平均分子量が5000~10000であり、分子中のシリコーン濃度が40~50重量%、EO/PO比が70/30~80/20の範囲にあるポリオキシアルキレングリコール・ジメチルポリシロキサン・ブロック共重合体からなり、特に好ましくはシリコーン整泡剤分子中のケイ素原子に直接結合しているポリオキシアルキレングリコール鎖の活性水素末端基を例えばメトキシ基やアシル基などのようなイソシアネート基と反応しない安定な基に置き換え不活性化したものである。その具体例としては、日本ユニカー(株)製、商品名:S-824-36を好適な例として挙げることができる。

【0015】表1は、この発明に用いて特に好適なシリコーン整泡剤の特性を従来型のシリコーン整泡剤2種と比較して示したものである。これより明らかなように、このシリコーン整泡剤はシリコーン濃度、平均分子量およびEO/PO比において従来型整泡剤と異なるばかりでなく、イソシアネートに対し反応型でないという特徴を有している。因みに、表1に併記した従来型のシリコーン整泡剤では、たとえポリオール成分がその要件を満たしても、独立気泡率が低下せず寸法安定性に欠けるため、所期の目的は達成されない。

[0016]

【表1】

	平均分子量	シリコーン 濃度 (%)	EO/PO 比(%)		
シリコーン整泡剤A	4000~ 6000	30~40	70~80		
シリコーン整泡剤 B	4000~ 6000	30~40	100		
シリコーン整泡剤C	5000~10000	40~50	70~80		

【0017】この発明において使用されるイソシアネート成分としては、低粘度クルードMDIが最適であるが、汎用のクルードMDIであってもよい。これらイソシアネートの配合量は、通常の硬質ポリウレタンフォームの製造処方と同じく、イソシアネート インデックス(NCO Index)が0.8~1.1の範囲になるごとく使用される。

【0018】好適な触媒としては、代表的な第3級アミン触媒であるテトラメチルヘキサメチレンジアミン(例えば花王(株)製、商品名:カオーライザー No.1)やビスー(2-ジメチルアミノエチル)エーテル(例えば UCC社製、商品名;NIAXA-1)を挙げることができる。これらの触媒を使用するに当たっては、独立気泡率を70~80%の範囲にコントロールできる量的

5

範囲で前者を単独に、或いは前者と後者を0/100~50/50の比率にブレンドし混合触媒系として使用するのが好ましい。また、上記の混合触媒系におけるカオーライザー No.1 の代わりとして三共エアープロダクツ(株)製、商品名:Dabco-33LVや花王(株)製、商品名:NL-30などの強樹脂化触媒を用いることもできる。

【0019】この他、本発明に係る硬質ポリウレタンフォーム組成物には、必要に応じて低粘度化剤および難燃剤として作用するトリスクロロエチルフォスフェートや 10トリスーβークロロプルピルエーテルのような配合剤を適宜添加しうることはいうまでもない。

【0020】以上のような要件がすべて満たされるとき、独立気泡率のコントロールや原液の貯蔵安定性、粘性(1000 cps/20℃以下の粘度)の確保が可能となり、寸法安定性、耐吸水性、接着性など実用上所望される品質がバランスよく付与された硬質ポリウレタンフォームが得られる。

[0021]

【発明の実施の態様】および

【実施例】以下、実施例と比較例に基づいて本発明の態 様をさらに詳細に説明する。ここで「部」とあるは特に ことわらない限り重量部のことである。

【0022】比較例1

表2に示すようにポリオール成分としてトリレンジアミン系ポリエーテルポリオール(〇H価400)50部とシュークローズ系ポリエーテルポリオール(〇H価450)50部との混合ボリオール100部に発泡剤として水2.5部とトリクロロフルフルオロメタン25部、触媒としてテトラメチルへキサメチレンジアミン5.5 部、整泡剤として従来型のシリコーン整泡剤A(表1参照)2部、そしてイソシアネート成分としてクルードMDI(三井東圧(株)製、商品名:M-300)を必要量(NCO Index=1.10)配合し発泡させて硬質ポリウレタンフォームをえた。

【0023】比較例2、3

比較例2は発泡剤として水6部使用したこと以外はすべて比較例1と同じ処方により、また、比較例3は発泡剤として水6部、整泡剤として本発明に係るシリコーン整泡剤C(表1参照)を使用したこと以外は上記比較例1と同じ処方により発泡させたものである。

20 [0024]

【表2】

	実 施 例					比 較 例							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリオールの種類													
(a) トワレンタアミン系 OHi=460	15	20	25	30	40	- 1	-	- 1	10	40	20	20	20
(b) エチレンクアミン系 OH石=500	50	40	30	30	30	-	- 1	- 1	40	30	30	40	40
(c) タタセリン 系 OHE= 34	20	20	20	20	20	- 1		-	40	10	30	20	20
(d) ジナロビレングリコール OH版=840	15	20	25	20	10	-		-	10	20	20	20	20
(e) トタレンシアミン菜 OH6=400	1	-	-	· – I	-	50	50	50	-	-	-	-	_
(f) シュータロース 来 OH版=450	-	- 1	_	-	-	50	50	50	-	-		_	~
混合ポリオール													
の平均OH価	452	467	482	463	425	425	425	425	344	505	420	467	467
発泡剤の種類													
水	6	6	6	6	6	2. 5	6	6	6	6	6	6	6
トリクロロフルオロメタン						25							
整泡剤の種類								ŀ				_	
シリコーン整泡剤 A	-	_	_	-	-	2	2	_	_	-	_	2	_
シリコーン整泡剤 B	-	_	_	_		_	-	-		_	_	-	2
シリコーン整泡剤 C	2	2	2	2	2		_	2	2	2	2		
フォームの物性 3		_	l		Í l			۱					١
自由発泡密度(kg/mg)	25.3	25. 2	25.6	25.4	25. 1	25. 3	25. 5	25. 7	25. 7	25. 3	25.6	25. 1	25. 4
パネル発泡密度(kg/m²)	30.8	31.2	31.2	30.9	30.3	31.1	32. 8	30.3	31.2	29. 9	32, 1	29.5	30.3
パネル独立気泡率(%)	76	73	71	71_	74	91_	88	90	10	85	50	90	92
寸法安定性 9		0	0	0.	0	0	×	×	0	Δ	0	×	×
可依安定性 吸水率 (g/100cm ²)	1.1	1.1	1. 2	1.1	1.2	1.2		=	2.8	-	1.6	_	_
技福性	Q	Q	Q	Q	Q	ΙQ	×	l S	0		Ò	l o	8
<u> </u>	0	0_	0		0	0	10.	10	×	0	Δ		$\Gamma \circ \Gamma$

【0025】実施例1~5、比較例4~6

ポリオール成分としてトリレンジアミン系ポリエーテルポリオール(OH価460)、エチレンジアミン系ポリエーテルポリオール(OH価500)、グリセリン系ポリエーテルポリオール(OH価34)およびジプロピレングリコール(OH価840)を使用し、これらを所定の割合で混合して表1に示す通りの混合ポリオール成分を調整した。ついで、該混合ポリオール100部に発泡剤として水6部、触媒としてテトラメチルへキサメチレンジアミン3.0部、整泡剤として本発明に係るシリコーン整泡剤C(表1参照)2部、そしてイソシアネート50

成分として低粘度クルードMDI(住友バイエルウレタン(株)製、商品名:44V-10)を必要量(NCOIndex=1.10)配合し発泡させて硬質ポリウレタンフォームをえた。

【0026】比較例7~8

比較例 7 は整泡剤として従来型のシリコーン整泡剤 A を、比較例 8 は同じくシリコー整泡剤 B (表 1 参照)を使用したこと以外はすべて実施例 2 と同じ処方により発泡させたものである。

【0027】ついで、上記のごとくして得られた各硬質 が ポリウレタンフォームの物性を下記の方法により測定し

g.

7

た。結果は表2に纏めて示す。

【0028】自由発泡密度 : JIS A9514に規 定の方法による。

パネル発泡密度:内寸法400×800×18tmm の金型中予熱温度50℃で発泡して得られる面材付きパネルのフォーム密度(kg/m³)である。

【0029】独立気泡率:ASTM D-2856に規定の方法により、上記面材を剥がしたフォームについてベックマン空気比較式比重計を用いて測定する。

吸水率 : A S T M D - 2 1 2 7 に規定の方法に準 10 じ、上記の面材付きパネルにつき 2 4 時間後の吸水量 (g/100cm²) を測定する。

【0030】寸法安定性:上記面材付きパネルを70℃で1週間放置したときの厚さ寸法の変化率を測定し、寸法安定性の尺度とした。但し、○は0.5㎜未満、△は0.5㎜以上1.0㎜未満、×は1.0㎜以上であることを示す。

接着性 : ASTM D-1623に規定の方法に準じ、発泡成型後の上記面材付きパネルにつき面材とフォーム間の剥離強度を測定し、接着性評価の尺度とした。ここで、 \bigcirc は 0.7 kg/cm²以上で良好、 \bigcirc は 0.5 kg/cm²以上0.7 kg/cm²未満、 \times は 0.5 kg/cm²未満であることを示している。

【0031】貯蔵安定性:Rプレミックス液を調整してから常温($20\sim25$ °C) 3ケ月後の状態を観察し、液が均一の場合を \bigcirc 、幾分分離している場合を \triangle 、完全に分離している場合を \times で示している。

【0032】表2から明らかなように、ポリオール成分と整泡剤に関する前記のごとき要件をすべて満たす硬質ポリウレタンフォーム(実施例1~5)は、発泡剤に水 30を使用するにも拘らず、フレオンを主たる発泡剤として製造された従来型の硬質ポリウレタンフォーム(比較例1)に劣らぬフォーム物性(寸法安定性、吸水率、接着性および貯蔵安定性)をバランスよく具備している。

【0033】更に詳細に説明すると、比較例2は比較例

1の発泡剤の全量を水に変えたものであるが、比較例 1 に比べると寸法安定性と接着性に劣るものとなる。そこで比較例 3 では、従来型のポリオール成分に本発明に係るシリコーン整泡剤 C を組合わせてみたが、水発泡に基因する収縮は抑えられず依然として寸法安定性に欠けるという結果がでた。

【0034】比較例4~6は、前記(a)~(d)からなるポリオール成分のうちグリセリン系ポリエーテルポリオール(c)の配合量が本発明の範囲を外れた場合の例である。これから判るように、グリセリン系ポリエーテルポリオール(c)の配合量が25部を越えて大きくなると独立気泡率の低下がすすみ過ぎて吸水率が高くなり、またプレミックス液の分離が生じ易くなって貯蔵安定性が悪化する。また一方、15部未満(比較例5)では独立気泡率の低下による寸法安定性の改善やフライアビリティの向上に基づく接着性の改善が十分達せられない。

【0035】これに対して、ポリオール成分として本発明の請求項1記載のポリオール混合物を使用した実施例1~5においては、フォーム密度、寸法安定性、吸水率、接着性、貯蔵安定性などのフォーム物性がバランスよく改善されている。

【0036】なお、比較例7~8は実施例2におけるシリコーン整泡剤Cの代わりに従来型のシリコーン整泡剤AまたはBを使用した例である。このように整泡剤が異なると、たとえポリオール成分は本発明の要件を満たしていても、独立気泡率の低下は認められず、本発明の目的は達せられない。

[0037]

【発明の効果】以上説明したとおり本発明によれば、発 泡剤として水を単独で使用した場合にも、フレオン発泡 の場合に劣らず常温収縮性が小さくて寸法安定性にすぐ れ、面材との接着性が良好で、そのうえ十分な耐吸水 性、貯蔵安定性を有する低密度硬質ポリウレタンフォー ムが得られる。

フロントページの続き

(51)Int.C1.6 識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

C O 8 G 101:00)